

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-228008

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月11日

C 08 F 214/26
2/18

7602-4J
7102-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 テトラフルオロエチレンの共重合方法

⑯ 特 願 昭61-22210

⑰ 出 願 昭61(1986)2月5日

優先権主張 ⑱ 1985年2月7日 ⑲ 米国(US) ⑳ 699143

㉑ 1985年12月20日 ㉒ 米国(US) ㉓ 809673

㉔ 発 明 者 リチャード・アラン・ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105ピエンナ・セ
モーガン プンスアベニュー4708

㉕ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007
ンド・カンパニー

㉖ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

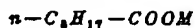
明 細 書

1 発明の名称

テトラフルオロエチレンの共重合方法

2 特許請求の範囲

1. 20モルパーセントに至るまでのモノマー単位を有する溶融加工できる共重合体を取得するための、開始剤及び分散剤の存在における水性の媒体中のテトラフルオロエチレンと少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーとの重合において、分散剤として式



式中でMは水素、アンモニウム又はアルカリ金属である、

のパーフルオロノナン酸塩又は相当する酸を使用し、該分散剤を最終生成物分散物に基づいて約0.02%乃至0.5重量%の量で使用することを特徴とする方法。

2. Mはアンモニウムである、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. パーフルオロノナン酸塩又は相当する酸を

最終生成物分散物に基づいて0.05%乃至0.2%の量で存在せしめる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 重合中に非水溶性溶剤をも存在せしめる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 重合中に分子量調節剤をも存在せしめる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

分 野

本発明は、溶融加工できる共重合体を製造するための、テトラフルオロエチレンと、たとえばヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PFVE)、又はそれらの組合わせのような、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーの共重合における改良に関するものである。

背 景

溶融加工性の共重合体を製造するためのテトラフルオロエチレン(TFE)とエチレン性不飽和モノマーの共重合は、分散剤と開始剤の存在に

において水性反応媒体中で行なうことができる。この重合のために一般に用いられる分散剤はパーフルオロオクタン酸アンモニウム $C_8F_{17}COONH_4$ である。よりすぐれた性能を有するその他の分散剤の使用が古くから目標となっていた。

発明の要約

本発明においては、上記の共重合において使用するための新規分散剤を使用するが、これは驚くべきことに、上記のオクタン酸塩よりも、与えられた重合速度におけるより高いモノマーの結合、またはその逆として、与えられたモノマー含量におけるより高い重合速度を提供する。新規分散剤は式 $n-C_8F_{17}COOM$ のパーフルオロノナン酸又はその塩であつて、ここで M は水素、アンモニウム又はアルカリ金属である。このようなノナン酸塩の混合物をも所望に応じ使用することができる。

発明の説明

溶融加工のできる共重合体を与えるためのテトラフルオロエチレンと上記のモノマーの共重合

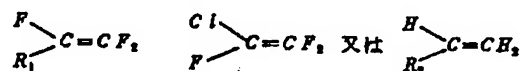
且つ R_2 は $-R_f$ 又は $-R_f-X$ である。

特定の共重合できるフッ素化エチレン性不飽和モノマーはヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(n -プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(n -ヘプタールビニルエーテル)、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキセン-1, 3-ヒドロパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、又はヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の混合物のような、それらの混合物である。モノマーは式 $R_f-O-CF=CF_2$ のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、又はヘキサフルオロプロピレン、あるいは式 $R_f-CH=CH_2$ の化合物から選択することが好ましいが、これらの式中で $-R_f$ は1~12炭素原子のパーフルオロアルキル基である。

モノマー含量は0.5モルパーセントから約20モルパーセントに至るまでの範囲とすることができ、且つ1種よりも多いモノマーを存在さ

は、この技術分野において公知である。テトラフルオロエチレンは、エチレン性不飽和モノマーと共に、一般に重合開始剤と分散剤を含有する水性の媒体中で反応させる。通常は、ガス状のモノマーを圧力下に水性の媒体中に導入する。典型的な条件は20~120℃、好ましくは70~110℃の重合温度；及び0.7~5.5 MPa、好ましくは2.1~4.5 MPaの圧力を包含する。重合は通常は攪拌オートクレーブ中に行なわれる。

テトラフルオロエチレンと共重合できる代表的なフッ素化エチレン性不飽和モノマーは、下式によつて表わされる：



上式中で R_1 は $-R_f$, $-R_f-X$, $-O-R_f$ 又は $-O-R_f-X$ であり、その中の R_f は1~12炭素原子のパーフルオロアルキル基であり、 $-R_f-$ は1~12炭素原子のパーフルオロアルキレンジラジカルであつてその中の結合原子価は連続の各末端にあり、且つ X は H 又は Cl であり；

せることもできる。

重合開始剤は、反応条件下に反応を維持して望ましい分子量を達成するために十分な半減期を有している、たとえば過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などのような、遊離ラジカル生成化合物とすることができる。たとえば鉄塩のような、開始剤の分解のための助触媒を使用することもできる。使用する開始剤の量は重合温度、開始剤の種類、連鎖移動剤又は分子量調節剤の存在、所望する重合体の分子量及び所望する反応速度に依存する。かくして、使用する開始剤の量は、所望する分子量と重合速度によつて決定される。連鎖移動剤又は分子量調節剤は1~15炭素原子の飽和炭化水素又はアルコールとすることができ、それらは部分的にフッ素化又は塩素化してあつてもよい。

重合反応器に添加するパーフルオロノナン酸又はその塩の量は、水及び期待する重合体の重量に依存する。一般に、最終分散物中で比較的高い重合体濃度を期待する場合には比較的高い分散剤の濃度が必要である。加うるに、分散剤の量は所望

する分散物の安定性の程度にも依存する。一般には、最終生成物分散物中の重合体の量は15～45重量%であり且つ分散剤濃度は最終生成物分散物の0.02～0.5重量%、好ましくは0.05～0.2重量%の範囲である。分散剤は通常は重合の開始前に加える。

界面活性剤及びその塩の溶解度及びそれに基づく有用性は、反応媒体のpH及び任意的な他の塩類の存在に関係する。

モノマーのため及び場合によつては開始剤のための溶剤を、反応混合物に加えてもよい。この溶剤は1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン又はパーフルオロシクロブタンとすることができる。

“溶融加工できる”という用語は、重合体が572℃において 1×10^3 ポアズ未満の見掛けの溶融粘度を有していることを意味する。テトラフルオロエチレン共重合体の溶融粘度は、(1)耐腐

めに有利である。高い重合速度は生産速度を最大とするために望ましいことである。その上、パーフルオロノナン酸アンモニウム分散剤を使用した重合ののちには、重合反応器をきわめて容易に清掃することができることが認められている。

実施例において、モノマー含量は次のようにして定量した：

本明細書中に記載するTPE/HFP共重合体中のHFP含量は10.18マイクロメートルにおける赤外吸光度の4.25マイクロメートルにおける吸光度に対する比の測定によつて定量する。この比をHFP指数又はHFPIと記す。F19NMRによつて測定した既知のHFP含量の比較フィルムについても同様な赤外分析を行なつて、HFPIを校正する。存在するHFPのモル百分率はHFPIの2.1倍に等しい。約0.10～0.11mmの厚さの圧縮成形フィルムを窒素雰囲気下に定置する。

実施例記載のTPE/PPVE共重合体中のPPVE含量もまた、赤外分光分析によつて定量する。10.07マイクロメートルにおける吸光度の

食性合金、ハインステライト19から成るシリンダー、オリフィス及びピストンチップを使用し、(2)572±1℃に保つた内径9.53mmのシリンダー中に5.0gの試料を装入し、(3)装入の5分後に、直径2.10mm、長さ800mmの四角い線をもつオリフィスを通じて5000gの荷重(ピストンプレス重さ)下に押出す(これは0.457kg/cm²、44.8kPaの剪断応力に相当する)ことによつて変更した、ASTM D-1238-52Tの方法に従つて測定する。ポアズ単位の溶融粘度は、1分間当りのグラム数として測定された押し速度によつて53170を除すことによつて計算される。

共重合体中に存在させるモノマー単位の量は通常は、満足しうる樹脂の機械的性質を与えるために十分な量である。HFPに対してはそれは6～9モル%であり、PPVEに対しては0.4～1.0モル%である。

これらの共重合体中への比較的高いモノマーの導入は、ある種の樹脂の物理的性質の増進のため

4.25マイクロメートルにおける吸光度に対する比を、約0.05mmの厚さのフィルムを使用して、窒素雰囲気下に測定する。フィルムは350℃で圧縮成形したのち、直ちに氷水中で急冷する。次いでこの吸光度を用いて既知のPPVE含量の基準フィルムによつて設定した校正曲線によりPPVEの含量を決定する。基準フィルムの校正のための一次標準としてはF19NMRを用いる。

TPE/HFP/PPVE三元重合体に対しては、一部の吸収帯が重複するので、米国特許第4,029,868号に記すように、分析に当つて補正を行なわねばならない。

以下の実施例において本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1及び比較例A

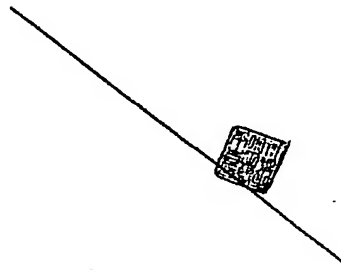
約1.5の長さの直径に対する比と80部の水容量を有する円筒形の、水平に配置した、水外とう管付きの、攪拌ステンレス鋼反応器中に、55部の水と0.077部の分散剤を入れる。その混合物を65℃に加熱し、次いで反応器を吸引してテト

ラフルオロエチレン (TFE) でパージする。次いで反応温度を95℃まで上げて、34回転/分の撹拌を開始する。反応器をモノマー (HFP) によつて望ましい水準 (370 psig すなわち、2.6 MPa) に、次いで TFE によつて 600 psig (4.1 MPa) に加圧する。新しく調製した 0.015 M の過硫酸アンモニウム溶液 (1.32部) を 0.11部/分の速度で反応器に加えて重合を開始させ、次いでバッチの残部のために 0.037 M の過硫酸カリウム開始剤溶液を 0.022部/分の速度で加える。0.07 MPa (10 psi) の圧力の低下によつて示されるように重合が開始したのちに、追加の TFE を、0.115部/分の速度で、13.0部の追加の TFE を加え終るまで反応器に加える。モノマーの液相への移動を制御するために撹拌速度を変化させ、かくして 600 psig (4.1 MPa) の一定圧力水準を維持する。反応温度は95℃に保つ。

反応の終了時に、TFE の仕込みと撹拌を停止する。反応器の外とう中に冷却水を循環させ且つ

反応器を排気する。開始剤溶液の添加を停止し、反応器中に残留するモノマーを窒素で追い出して、水性の共重合体分散物を流し出す。分散物を激しく撹拌することによつて凝固させて、溶融加工できる TFE/HFP 共重合体を綿毛状として取得し、それを乾燥したのち、分析する。

実施例1及び比較例Aを第1表中に要約する。本発明のパーフルオロノナン酸アンモニウム分散剤 (C-9と記す) を用いる場合には、パーフルオロオクタン酸アンモニウム (C-8と記す) を用いる場合に比較して高い HFP 含量が得られることが表中に示されている。



実施例又は比較例	使用分散剤	分散剤重量%	HFP分圧	平均撹拌速度 (rpm)	共重合体中のHFPモル%
比較例A	C-8	0.103	2.6MPa	33	7.04
実施例1	C-9	0.103	2.6MPa	33	7.56

* 最終分散物重量に基づく

実施例2及び比較例

実施例1及び比較例Aに記したものと同一の反応器に4.8部の脱イオン水、0.080部の炭酸アンモニウム及び0.066部のパーフルオロノナン酸アンモニウムを仕込む。反応器を閉じ、反応器の温度を約20℃に保ちながら、吸引し且つテトラフルオロエチレン (TFE) で3回パージしたのち、再び吸引する。13.5 kPa の圧力の上昇が生じるまでエタンを導入する。次いで反応器中に0.56部のパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) と1.19部のフロン113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$) を加える。撹拌を開始して内容物を80℃に加熱する。TFEによつて反応器を2.2 MPa (3000 psig) に加圧すると同時に、0.011 M の過硫酸アンモニウム開始剤の溶液 (1.19部) を送入する。重合の開始が生じたのち (0.07 MPa すなわち10 psi の圧力の低下)、追加の PPVE 及び 0.005 MAPS 溶液を、その後の重合のために、それぞれ、1時間当たり0.20部と1.32部の速度で圧入する。撹

拌速度を変化させることによつて、 2.2 MPa (300 psig) の一定圧力を保つために1分間当り0.1部の追加の TPE を必要とするように反応速度を制御する。15.4部の TPE を加え終つたのち(開始後の量)、 TPE と $PPVE$ の供給を中止して攪拌を停止する。開始剤溶液は反応器から未反応モノマーを除去するまで送入し続ける。反応器から盛索を用いて残留モノマーを追い出したのち、水性の共重合体分散物を流し出す。使用する分散剤は最終生成物分散物に基づいて0.093重量%である。分散物を実施例1と同様にして凝固し且つ乾燥したのち、分析する。分析は生成重合体が 372°C において 6×10^{-4} ポアズの熔融粘度を有し且つ1.45モル%の $PPVE$ を含有していることを示す。

パーフルオロノナン酸アンモニウムに同一重量のパーフルオロオクタン酸アンモニウムを使用するほかは上記と同一の手順に従う。この場合には、熔融粘度は 1.02×10^{-4} ポアズであり、重合体の $PPVE$ 含量は1.07モル%に過ぎ

ないことが認められる。

特許出願人

イー・アイ・デュポン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー

代理人

弁理士 小田 島 平 吉
外1名

